

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

2 27.09.00

10-069643

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 8月31日

REC'D 13 OCT 2000

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第244670号

WIPO

出 願 人
Applicant(s):

三井化学株式会社

JP 00/05870

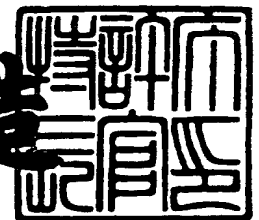
4

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3074943

【書類名】 特許願

【整理番号】 41990303

【提出日】 平成11年 8月31日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 69/74

B01J 31/22

C07C 67/333

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市笠間区 1 1 9 0 番地 三井化学株式会社
内

【氏名】 青木 忍

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市笠間区 1 1 9 0 番地 三井化学株式会社
内

【氏名】 永井 直

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市笠間区 1 1 9 0 番地 三井化学株式会社
内

【氏名】 久保山 久春

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005278

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 トリイソプロピルベンゼンの脱水素方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トリイソプロピルベンゼンをスチームおよび固体触媒の存在下に高温気相で脱水素し、ジイソプロピルイソプロペニルベンゼン、イソプロピルジイソプロペニルベンゼンおよび／またはトリイソプロペニルベンゼンを製造する方法において、固体触媒が鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とするものであることを特徴とするトリイソプロピルベンゼンの脱水素方法。

【請求項 2】 トリイソプロピルベンゼンが、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼンである請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 固体触媒が、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 固体触媒が、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類金属化合物、モリブデン化合物、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、マンガ化合物、銅化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 いずれかに記載の方法。

【請求項 5】 脱水素反応温度が 4 8 0 ～ 6 5 0 ℃である請求項 1 ～ 4 いずれかに記載の方法。

【請求項 6】 脱水素反応に際し、触媒層に原料トリイソプロピルベンゼンとともに供給するスチームの量が、トリイソプロピルベンゼンに対する重量比で 5 ～ 8 0 倍である請求項 1 ～ 5 いずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、トリイソプロピルベンゼン（以下、T I P B と略する）の脱水素方法に関し、詳しくは、T I P B をスチームの存在下に高温気相で脱水素し、ジイソプロピルイソプロペニルベンゼン（以下、D I P I P e B と略する）、イソプロピルジイソプロペニルベンゼン（以下、I P D I P e B と略する）および／またはトリイソプロペニルベンゼン（以下、T I P e B と略する）を製造する方法

に関するものである。

DIPiPeB、IPDiPeBおよびTiPeBは有機合成の中間体として、あるいは、機能性高分子のモノマー成分として有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】

これまで、芳香族炭化水素を脱水素して、脱水素された芳香族炭化水素を製造するプロセスは、従来多くの文献に記載されている。例えばエチルベンゼンを脱水素してスチレンを合成するプロセスは、鉄系の触媒を用いて工業的に実施されている。しかしながら、TiPBを脱水素して脱水素されたDIPiPeB、IPDiPeBおよびまたはTiPeBを経済的に製造する方法は知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、経済的かつ工業的なTiPBの脱水素方法を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題点を解決するため鋭意検討を行った結果、原料のTiPBを脱水素する際に、鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒、または、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする固体触媒を用いて反応させることにより、高収率、高選択率で目的物であるDIPiPeB、IPDiPeBおよび／またはTiPeBを得ることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0005】

すなわち本発明は、TiPBをスチームおよび固体触媒の存在下に高温気相で脱水素し、DIPiPeB、IPDiPeBおよび／またはTiPeBを製造する方法において、固体触媒が鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とするものであるTiPBの脱水素方法であり、また、本発明は、前記固体触媒が、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とするものであるTiPB

の脱水素方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明では、原料となるTIPBは、工業的には、プロピレンとベンゼンからクメンを製造する際の副生物として得られ、蒸留精製により本発明の原料として使用可能である。

本発明の原料であるTIPBをスチームおよび固体触媒の存在下で脱水素させるものであり、この固体触媒とは、鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒である。

【0007】

ここで鉄化合物の例としては、酸化鉄が通常使用され、カリウム化合物としては、炭酸カリウム、水酸化カリウム、酸化カリウム、硝酸カリウム等が使用できる。また、マグネシウム化合物の例としては、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウム等が例示できる。鉄化合物およびカリウム化合物を主成分とする固体触媒中、鉄化合物およびカリウム化合物の好ましい割合（重量％）は、 Fe_2O_3 として35～85％、 K_2CO_3 として10～55％である。また、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする場合の好ましい割合は、 Fe_2O_3 として35～85％、 K_2CO_3 として10～55％、 MgCO_3 として1～15％である。さらに、本発明で使用される固体触媒は、主成分である鉄化合物およびカリウム化合物、または、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物の他に、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、希土類金属化合物、モリブデン化合物、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、銅化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種を含有することで、活性および選択性の面においてさらに好ましい。これら、化合物の好ましい含有量は、これらの酸化物として0.1～20％である。

【0008】

ここでアルカリ金属化合物の例としては、リチウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウムの酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等が例示でき、アルカリ土類金属化合物の例としては、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム

の酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等が例示できる。また希土類金属化合物の例としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、サマリウム等の酸化物、硫化物、ハロゲン化物、水酸化物、硝酸塩等が例示でき、モリブデン化合物、ジルコニウム化合物、亜鉛化合物、マンガン化合物、銅化合物の例としては、それぞれモリブデン、ジルコニウム、亜鉛、マンガン、銅の酸化物、硝酸塩、ハロゲン化物等が例示できる。

【0009】

これらの固体触媒は、市場で容易に入手でき、具体的には、例えば、日産ガードラー触媒（株）社製のG-64J、G-64JX、Regular G-84C、G-84、G-84E、Styromax-4、Styromax-5およびStyromax-Plus等が例示できる。

【0010】

本発明の脱水素に際し、反応器内の触媒層の温度を480～650℃、好ましくは、510～600℃、さらに好ましくは、520～580℃の範囲に保つことが必須である。該触媒層温度が480℃より低い温度では反応しても進行が遅く、また650℃より高い温度で反応させると触媒の劣化が起こり、さらには原料および生成物の分解等が起こり、収率低下するなど好ましくない。

【0011】

これら脱水素に用いられる反応器は、特に限定されるものではないが、例えば、等温型反応器、断熱型反応器などが挙げられ、等温型の反応器の場合には、触媒層温度を510～600℃に設定するのが適している。また、通常のエチルベンゼンの脱水素反応に多用されている断熱型の反応器の場合には、触媒層の入口温度を580℃に満たない温度に設定し、さらに触媒層を2～3層に分離し、加熱スチームを分割フィードするなどの手段で触媒層温度の等温化を実施すると好結果を得ることができる。

【0012】

原料であるTIPBの触媒層への供給量は、液空間速度LHSVで示すと0.01～1.0好ましくは0.05～0.5の範囲である。

脱水素反応に際し、触媒層に原料TIPBとともに供給するスチームの量は、

T I P B に対する重量比で 5 ~ 8 0 倍好ましくは 1 0 ~ 6 0 倍、さらに好ましくは 2 0 ~ 5 0 倍の範囲である。この範囲よりスチームの使用量が少ないと触媒の活性が低い上、コーキングによる触媒劣化が著しいので好ましくない。また、この範囲よりもスチーム使用量が多いと触媒活性は良好で、触媒の劣化も抑制できるが、エネルギー的に不利になるとともに、反応器の容積効率が悪くなる。

反応圧は低い方が平衡的に好ましく、通常、絶対圧で 0. 0 1 ~ 0. 5 M P a 好ましくは、0. 0 3 ~ 0. 2 M P a の範囲である。

【 0 0 1 3 】

T I P B を脱水素して得られた D I P I P e B、I P D I P e B およびまたは T I P e B の混合液を安定に保存するため重合禁止剤を添加することができる。また、混合液から蒸留により、D I P I P e B、I P D I P e B、T I P e B 成分に分別した単成分液を得ることができる。蒸留に用いられる蒸留塔は、特に限定されるものではないが、例えば充填塔、棚段塔、泡鐘塔等が挙げられる。蒸留方式は、特に限定されるものでないが、例えば連続式、回分式等が挙げられる。これらの D I P I P e B、I P D I P e B、T I P e B の単成分液を安定に保存するため上記と同様に重合禁止剤を添加することができる。ここで重合禁止剤の例としては、ジフェニルピクリルヒドラジル、トリパーラニトロフェニルメチル、N - (3 - N - オキシアニリン - 1, 3 - ジメチルブチリデン) アニリンオキシド、パーベンゾキノン、パーターシャリーブチルカテコール、ニトロソベンゼン、ピクリン酸、ジチオベンゾイルジスルフィド、塩化銅 (6) 等が例示できる。これら重合禁止剤の使用量は特に限定されるものではないが、通常 T I P B の脱水素により得られた D I P I P e B、I P D I P e B、D I P e B の混合液、または、蒸留により分別したこれらの単成分液に対する重量比で 0. 0 1 p p m ~ 1 % 好ましくは 0. 1 ~ 1 0 0 0 p p m、さらに好ましくは 1 ~ 5 0 0 p p m の範囲である。これらの重合禁止剤は単独で使用しても良く、組み合わせて使用してもよい。

【 0 0 1 4 】

【実施例】

以下、実施例により本発明の方法を具体的に説明するが、本発明はこれらに限

定されるものではない。

実施例 1

内径 21.5 mm のステンレススチール製のチューブ外側を均一に加熱する方式の反応管を用いて、反応を実施した。上記反応管に日産ガードラー触媒（株）社製の G-84 触媒（鉄-カリウム-セリウム-モリブデン-カルシウムを触媒成分として含む）を、粒径 0.5 mm/m に粉碎して 40 ml 充填し、触媒層の上部に粒径 2 mm/m のステアタイトボール 30 ml を充填して予熱層とした。

【0015】

反応を始めるに際し、電気炉で触媒層温度および予熱層温度を 560℃ に加熱した。次いで、1, 3, 5-TIPB を 6 g/hr、水を 240 g/hr で予熱層に供給し、気化、蒸発させてから触媒層に導入した。この時の 1, 3, 5-TIPB の液空間速度 LHSV 値は 0.16 であった。

【0016】

反応開始 3 時間後から、反応管留出物を捕集し、その重量と組成を分析した結果、1, 3, 5-TIPB の転化率は 90% であり、1, 3-ジイソプロピル-5-イソプロペニルベンゼン（以下、1, 3-DIP-5-IPEB と略する）の収率は 12%、1-イソプロピル-3, 5-ジイソプロペニルベンゼン（以下、1-IP-3, 5-DIPeB と略する）の収率は 23%、1, 3, 5-TIPEB の収率は 54% であった。

【0017】

実施例 2

触媒として、日産ガードラー触媒（株）社製の Styromax-4 触媒（鉄-カリウム-マグネシウム-および他成分を触媒成分として含む）に変更した以外は、実施例 1 と同様に行った。その結果、1, 3, 5-TIPB の転化率は 99% であり、1, 3-DIP-5-IPEB の収率は 1%、1-IP-3, 5-DIPeB の収率は 11%、1, 3, 5-TIPEB の収率は 80% であった。

【0018】

実施例 3

触媒として、日産ガードラー触媒（株）社製の Styromax-Plus 触

媒（鉄－カリウム－マグネシウム－および他成分を触媒成分として含む）に変更した以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。その結果、1, 3, 5-TIPB の転化率は 99% であり、1, 3-DIP-5-IPeB の収率は 1%、1-IP-3, 5-DIPeB の収率は 10%、1, 3, 5-TIPeB の収率は 82% であった。

【0019】

実施例 4

触媒として、日産ガードラー触媒（株）社製の G64JX 触媒（鉄－カリウム－マグネシウム－セリウム－モリブデンを触媒成分として含む）に変更した以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。その結果、1, 3, 5-TIPB の転化率は 88%、1, 3-DIP-5-IPeB の収率は 16%、1-IP-3, 5-DIPeB の収率は 28%、1, 3, 5-TIPeB の収率は 40% であった。

【0020】

比較例 1

触媒として、日揮化学（株）社製の N-401 触媒（クロム－マグネシウム－アルミナを触媒成分として含む）に変更した以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。その結果、1, 3, 5-TIPB の転化率は 25%、1, 3-DIP-5-IPeB の収率は 14%、1-IP-3, 5-DIPeB の収率は 8%、1, 3, 5-TIPeB の収率は 1% であった。

【0021】

比較例 2

触媒として、堺化学（株）社製の ST-200 触媒（銅－クロムを主成分として含む）に変更した以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。その結果、1, 3, 5-TIPB の転化率は 23%、1, 3-DIP-5-IPeB の収率は 13%、1-IP-3, 5-DIPeB の収率は 6%、1, 3, 5-TIPeB の収率は 0% であった。

【0022】

実施例 6

触媒層の温度を下記（表 1）に示す温度に変えた他は実施例 2 と同様に反応さ

せた。結果を表 1 に示す。

【0023】

【表 1】

触媒層 温度 (℃)	1,3,5-TIPB 転化率 (%)	1,3-DIP-5-IPe B 収率 (%)	1- IP-3,5-DIPeB 収率 (%)	1,3,5-TIPeB 収率 (%)
520	50	25	23	1
540	95	8	21	62
560	99	1	10	80
600	100	0	9	78

【0024】

実施例 7

1, 3, 5-TIPB の液空間速度 (1, 3, 5-TIPB / 水の流量比は一定) を下記 (表 2) の様に変えて反応させた他は実施例 2 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

【0025】

【表 2】

LHSV(Hr ⁻¹)	0.01	0.16	0.5	1
1,3,5-TIPB 転化率 (%)	100	99	75	50
1,3-DIP-5-IPeB 収率 (%)	1	1	26	25
1-IP-3,5-DIPeB 収率 (%)	12	10	25	23
1,3,5-TIPeB 収率 (%)	82	80	20	1

【0026】

比較例 3

1, 3, 5-TIPB の液空間速度 (1, 3, 5-TIPB / 水の流量比は一定) を 1.5 とした以外は実施例 7 と同様に行った。その結果、1, 3, 5-TIPB の転化率は 15%、1, 3-DIP-5-IPeB の収率は 7%、1-I

P-3, 5-DIPeBの収率は6%、1, 3, 5-TIPeBの収率は0%であった。

【0027】

実施例 8

スチームと1, 3, 5-TIPBの供給比(W_t/W_t)を下記(表3)の様に変えて反応させた他は実施例3と同様に行った。結果を表3に示す。

【0028】

【表 3】

水/1,3,5-TIPB(wt/wt)	10	20	40	60
1,3,5-TIPB転化率(%)	73	90	99	100
1,3-DIP-5-IPeB収率(%)	23	13	1	1
1-IP-3,5-DIPeB収率(%)	23	26	10	11
1,3,5-TIPeB収率(%)	18	43	80	83

【0029】

比較例 4

スチームと1, 3, 5-TIPBの供給比(W_t/W_t)を2とした以外は、実施例8と同様に反応を行った。その結果、1, 3, 5-TIPBの転化率は30%、1, 3-DIP-5-IPeBの収率は13%、1-IP-3, 5-DIPeBの収率は12%、1, 3, 5-TIPeBの収率は0%であった。

【0030】

【発明の効果】

トリイソプロピルベンゼンからジイソプロピルイソプロペニルベンゼン、イソプロピルジイソプロペニルベンゼンおよびまたはトリイソプロペニルベンゼンを製造する脱水素触媒として、鉄化合物、カリウム化合物およびマグネシウム化合物を主成分とする固体触媒を用いて反応させることにより、経済的かつ工業的なトリイソプロピルベンゼンの脱水素方法を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トリイソプロピルベンゼンから対応するジイソプロピルイソプロペニルベンゼン、イソプロピルジイソプロペニルベンゼンおよびトリイソプロペニルベンゼンを製造する経済的かつ工業的な固体触媒を用いるトリイソプロピルベンゼンの脱水素方法を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 トリイソプロピルベンゼンをスチームおよび固体触媒の存在下に高温気相で脱水素し、ジイソプロピルイソプロペニルベンゼン、イソプロピルジイソプロペニルベンゼンおよびトリイソプロペニルベンゼンを製造する方法において、固体触媒が鉄化合物およびカリウム化合物、さらにマグネシウム化合物をも主成分とするものであることを特徴とするトリイソプロピルベンゼンの脱水素方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名 三井化学株式会社